

(12)特許協力条約に基づいて公開された国際出願

533586

(19)世界知的所有権機関  
国際事務局(43)国際公開日  
2004年8月5日 (05.08.2004)

PCT

(10)国際公開番号  
WO 2004/065512 A1(51)国際特許分類:  
1/00 // C03C 17/22, 17/28

C09K 3/00, C09D

(21)国際出願番号:

PCT/JP2003/016264

(22)国際出願日: 2003年12月18日 (18.12.2003)

(25)国際出願の言語:

日本語

(26)国際公開の言語:

日本語

(30)優先権データ:

特願2003-014875 2003年1月23日 (23.01.2003) JP  
特願2003-394783

2003年11月25日 (25.11.2003) JP

(71)出願人(米国を除く全ての指定国について): 住友金属鉱山株式会社 (SUMITOMO METAL MINING CO., LTD.) [JP/JP]; 〒105-8716 東京都港区新橋5-11-3 Tokyo (JP).

(72)発明者; および

(75)発明者/出願人(米国についてのみ): 長南 武 (CHONAN,Takeshi) [JP/JP]; 〒272-8588 千葉県市川市中国分3-18-5 住友金属鉱山株式会社、市川研究所内 Chiba (JP). 足立 健治 (ADACHI,Kenji) [JP/JP]; 〒272-8588 千葉県市川市中国分3-18-5 住友金属鉱山株式会社、市川研究所内 Chiba (JP).

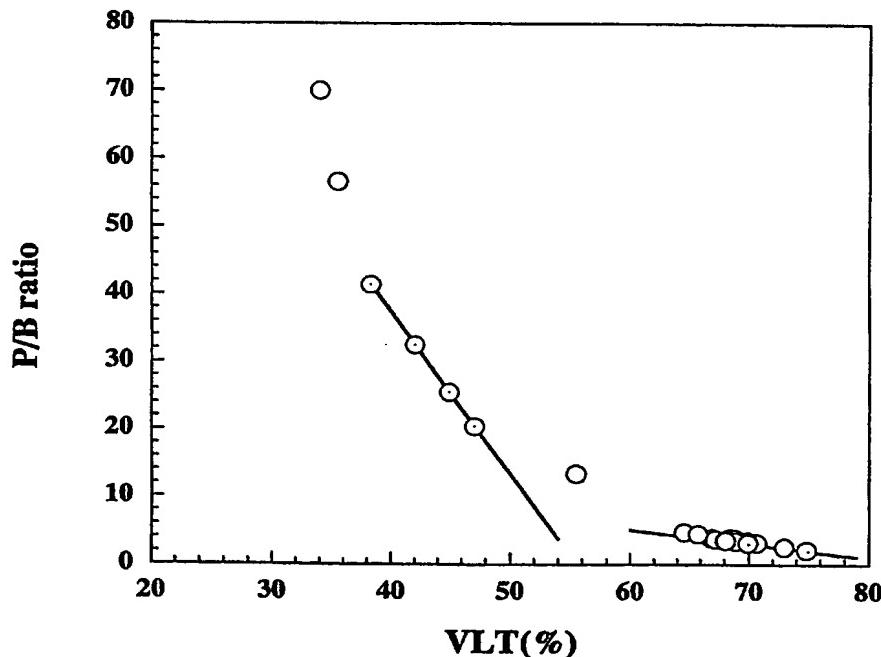
(74)代理人: 上田 章三 (UEDA,Shozo); 〒170-0013 東京都豊島区東池袋1-48-10、25山京ビル901号 Tokyo (JP).

(81)指定国(国内): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

[統葉有]

(54)Title: SUN SHADE AND DISPERSION LIQUID FOR FORMING SUN SHADE

(54)発明の名称: 日射遮蔽体と日射遮蔽体形成用分散液



(57) Abstract: A sun shade having a transmissivity exhibiting a maximal value at a wavelength of 400-700 nm and a minimal value at a wavelength of 700-1800 nm, characterized in that it has sun shading characteristics satisfying mathematical expression (1) when  $60\% \leq VLT \leq 80\%$  and mathematical expression (2) when  $38\% \leq VLT \leq 55\%$ ,  $P/B + 0.2067 \times VLT \geq 17.5$  (1)  $P/B + 2.4055 \times VLT \geq 133.6$  (2), where, P is the maximal value of transmissivity, B is the minimal value of transmissivity, and VLT is transmissivity of visible light.

[統葉有]

WO 2004/065512 A1



(84) 指定国(広域): ARIPO 特許 (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア特許 (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ特許 (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI 特許 (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:  
— 国際調査報告書

2 文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

---

(57) 要約: この日射遮蔽体は、透過率が波長400～700 nmに極大値を持つと共に、波長700～1800 nmに極小値を持ち、かつ透過率の極大値をP、極小値をB、可視光透過率をVLTとしたとき、 $60\% \leq VLT \leq 80\%$ において以下の式(1)を満たし、また、 $38\% \leq VLT \leq 55\%$ において以下の式(2)を満たす日射遮蔽特性を有することを特徴とする。 $P/B + 0.2067 \times VLT \geq 17.5$  (1)  $P/B + 2.4055 \times VLT \geq 133$ . 6 (2)

## 明 細 書

## 日射遮蔽体と日射遮蔽体形成用分散液

## 技術分野

5 本発明は、車両、ビル、事務所、一般住宅等の窓材や、電話ボックス、ショーウィンドー、照明用ランプ、透明ケース等に使用される単板ガラス、合わせガラス、プラスチックス等の日射遮蔽体に係り、特に、所定の日射遮蔽特性要件を具備する日射遮蔽体とこの形成に適用される日射遮蔽体形成用分散液に関するものである。

10

## 背景技術

太陽光や電球等の外部光源から熱成分を除去・減少する方法として、従来、ガラス表面に赤外線を反射する材料からなる被膜を形成して熱線反射ガラスとすることが行われていた。そして、その材料には $\text{FeO}_x$ 、 $\text{CoO}_x$ 、 $\text{CrO}_x$ 、 $15 \text{ TiO}_x$ 等の金属酸化物や、 $\text{Ag}$ 、 $\text{Au}$ 、 $\text{Cu}$ 、 $\text{Ni}$ 、 $\text{Al}$ 等の金属材料が選択されてきた。

ところで、これらの材料には熱効果に大きく寄与する赤外線以外に可視光も同時に反射もしくは吸収する性質があるため、可視光透過率が低下してしまう問題があった。特に、建材、乗り物、電話ボックス等に用いられる基材においては可視光領域で高い透過率が必要とされることから、上記金属酸化物等の材料を利用する場合にその膜厚を非常に薄くしなければならなかった。このため、スプレー焼付けやCVD法、あるいはスペッタ法や真空蒸着法等の物理成膜法を用いて10 nmレベルの薄膜に成膜して用いる方法が採られている。

しかし、これらの成膜方法は大がかりな装置や真空設備を必要とし、生産性や大面积化に難点があり、膜の製造コストが高くなる欠点がある。また、これらの材料で日射遮蔽特性を高くしようとするとき可視光領域の反射率も同時に高くなっ

てしまう傾向があり、鏡のようなギラギラした外観を与えて美観を損ねてしまう欠点もあった。更に、これらの材料で成膜された膜は、抵抗が比較的低くなつて電波に対する反射が高くなり、例えば、携帯電話やテレビ、ラジオ等の電波を反射して受信不能になつたり周辺地域に電波障害を引き起こす等の欠点もあった。

5 このような欠点を改善するためには、膜の物理特性として、可視光領域の光の反射率が低くて赤外線領域の反射率が高く、かつ、膜の表面抵抗値が概ね  $10^6$  Ω/□以上に制御可能な膜である必要があった。

尚、可視光透過率が高く、しかも優れた日射遮蔽機能を持つ材料としては、従来、アンチモン錫酸化物（以下、ATOと略す）やインジウム錫酸化物（以下、ITOと略す）が知られている。

そして、これらの材料は可視光反射率が比較的低いためギラギラした外観を与えることはない。但し、プラズマ周波数が近赤外線領域にあるために、可視光に近い近赤外域において反射・吸収効果が未だ十分でなかつた。更に、これらの材料は、単位重量当たりの日射遮蔽力が低いため、高遮蔽機能を得るにはその使用量が多くなつてコストが割高となるという問題を有していた。

### 発明の開示

本発明はこのような問題点に着目してなされたもので、その課題とするところは、この種の日射遮蔽体に要求される新規な適性基準を提供すると共にこの基準20 を満たした日射遮蔽体と日射遮蔽体形成用分散液を提供することにある。

すなわち、日射遮蔽体に係る第一発明は、

日射遮蔽用微粒子を含有する日射遮蔽体において、

その透過率が波長  $400 \sim 700 \text{ nm}$  に極大値を持つと共に、波長  $700 \sim 1800 \text{ nm}$  に極小値を持ち、かつ、透過率の極大値を P、極小値を B、可視光透過率を VLT としたとき、 $60\% \leq VLT \leq 80\%$  において以下の数式（1）を25 満たす日射遮蔽特性を有することを特徴とし、

$$P/B + 0.2067 \times VLT \geq 17.5 \quad (1)$$

また、日射遮蔽体に係る第二発明は、

日射遮蔽用微粒子を含有する日射遮蔽体において、

その透過率が波長 400～700 nm に極大値を持つと共に、波長 700～1

5 800 nm に極小値を持ち、かつ、透過率の極大値を P、極小値を B、可視光透  
過率を VLT としたとき、 $38\% \leq VLT \leq 55\%$ において以下の数式（2）を  
満たす日射遮蔽特性を有することを特徴とするものである。

$$P/B + 2.4055 \times VLT \geq 133.6 \quad (2)$$

次に、日射遮蔽体形成用分散液に係る発明は、

10 溶媒とこの溶媒中に分散された日射遮蔽用微粒子を含有し日射遮蔽体の形成に  
適用される日射遮蔽体形成用分散液において、

その平均 1 次粒子径が 400 nm 以下、格子定数が 4.100～4.160 で  
あり、かつ、L\* a\* b\* 表色系における粉体色 L\* が 30～60、a\* が -5～1  
0、b\* が -10～2 であるホウ化物微粒子により上記日射遮蔽用微粒子が構成  
15 されていることを特徴とする。

#### 図面の簡単な説明

第 1 図は、基準となる日射遮蔽体形成用分散液を用いて作成した日射遮蔽体の  
VLT と P/B との関係を示すグラフ図。

20 第 2 図は、実施例 1 に係る日射遮蔽体の透過プロファイルを示すグラフ図。

#### 発明を実施するための最良の形態

本発明をより詳細に説述するために、添付の図面に従ってこれを説明する。

まず、本発明に係る日射遮蔽体は、上述したようにその透過率が波長 400～  
25 700 nm に極大値を持つと共に、波長 700～1800 nm に極小値を持ち、  
かつ、透過率の極大値を P、極小値を B、可視光透過率を VLT としたとき、

60% ≤ VLT ≤ 80%において以下の数式（1）を満たし、また、38% ≤ VLT ≤ 55%において以下の数式（2）満たす日射遮蔽特性を有することを特徴とするものである。

$$P/B + 0.2067 \times VLT \geq 17.5 \quad (1)$$

5            P/B + 2.4055 × VLT ≥ 133.6            (2)

ここで、可視光透過率VLTは可視光透過率算出法（JIS A 5759）に基づき算出されるもので、具体的には、分光光度計を用いて波長380nm～780nmにおいて10nm間隔で各波長の分光透過率 $\tau(\lambda)$ を測定し、以下の数式（3）により算出した値である。

10

$$\tau_v = \frac{\sum_{380}^{780} D_\lambda \tau(\lambda) V_\lambda \Delta\lambda}{\sum_{380}^{780} D_\lambda V_\lambda \Delta\lambda} \quad (3)$$

ここで、 $\tau_v$ は可視光透過率VLT、 $D_\lambda$ はCIE昼光D<sub>65</sub>における分光分布の値（JIS A 5759の添付表参照）、 $V_\lambda$ はCIE明順応標準比視感度、 $\tau(\lambda)$ は分光透過率である。尚、CIEは国際照明委員会の略称である。

また、上記数式（1）（2）は、基準となる日射遮蔽体形成用分散液（ホウ化物微粒子、樹脂バインダー若しくは無機バインダーおよび有機溶媒を主成分とする）を適用し、例えば、透明な3mmガラス若しくは透明な50μmPETフィルム等の透明な基体と、上記日射遮蔽体形成用分散液により形成された膜厚10μm以下の被膜とでその日射遮蔽特性が合格基準を示す日射遮蔽体を構成し、分光光度計で測定される上記日射遮蔽体の透過プロファイルから透過率の極大値Pと透過率の極小値Bを求めて（極大値P/極小値B）の比を求め、かつ、この値（P/B）を可視光透過率（VLT）に対してプロットし、これと同様にして、上記被膜の膜厚を変化させ（すなわち、膜厚の変化に伴いそのVLTも異なる）かつ日射遮蔽特性が合格基準を示す日射遮蔽体を繰返し複数作成して各々の透過プロファイルを測定し、それらプロットを直線近似して得られた直線から得るこ

とができる。尚、膜厚 $10\text{ }\mu\text{m}$ 以下の上記被膜のバインダーとしては、UV硬化樹脂やシリケート系バインダーを用いることができるが、可視光領域で透明なものであれば特に限定されるものでない。

そして、日射遮蔽体における被膜透過率の極大値と極小値の比（P/B）は、

- 5 この値が大きいほど日射遮蔽特性が優れる。これは、ホウ化物微粒子の透過率プロファイルは、波長 $400\sim700\text{ nm}$ に極大値を、波長 $700\sim1800\text{ nm}$ に極小値を持っており、可視光波長域が $380\sim780\text{ nm}$ で、視感度が $550\text{ nm}$ 付近をピークとする釣鐘型であることを考慮すれば明らかである。すなわち、この透過特性から、可視光を有効に透過しそれ以外の熱線を有効に反射・吸収  
10 することが理解される。

例えば、平均1次粒子径が $250\text{ nm}$ 、分散粒子径が $600\text{ nm}$ のLaB<sub>6</sub>微粒子、UV硬化樹脂およびシクロペンタノンとトルエンの混合液とを主成分とする基準となる日射遮蔽体形成用分散液を適用し、可視光透過率（VLT）が異なりかつ日射遮蔽特性が互いに合格基準を示す複数の上記日射遮蔽体を作成すると  
15 共に、作成した各日射遮蔽体から（P/B）の値をそれぞれ求め、横軸をVLT、縦軸を（P/B）としてプロットした実験結果によると、日射遮蔽特性が合格基準を示す各日射遮蔽体における透過率の極大値と極小値の比（P/B）は第1図の○印で示すように可視光透過率（VLT）の値に伴ってパラボリックに変化する傾向がある。但し、日射遮蔽体として興味の範囲である $60\%\leq VLT \leq 80\%$ においては十分な精度で直線（数式1）近似が可能であり、同様に興味の範囲である $38\%\leq VLT \leq 55\%$ においても十分な精度で直線（数式2）近似が可能である。

そして、上述した実験で確認されている日射遮蔽特性が合格基準を示す日射遮蔽体における透過率の極大値と極小値の比（P/B）は上記数式（1）または数式（2）の等号で表わされる直線上に存在するため、日射遮蔽体における透過率の極大値と極小値の比（P/B）が数式（1）または数式（2）の等号で表わさ

れる直線上の値と同一であるか、その値よりも大きいときはその日射遮蔽体が充分な日射遮蔽特性を具備していることを示している。すなわち、日射遮蔽体が良好な日射遮蔽特性を具備しているためには数式（1）または数式（2）を満たしていることが必要である。

- 5 次に、本発明で適用される日射遮蔽用微粒子は、その平均1次粒子径が400 nm以下、格子定数が4.100～4.160であり、かつ、L\*a\*b\*表色系における粉体色L\*が30～60、a\*が-5～10、b\*が-10～2であるホウ化物微粒子でこれを構成することができ、また、上記ホウ化物微粒子として、  
10 XB<sub>6</sub>（但し、Xは、Y、La、Ce、Pr、Nd、Sm、Eu、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、Yb、Lu、Zr、Ba、SrおよびCaから選択される少なくとも1種以上）で表される6ホウ化物微粒子が挙げられる。

ここで、上記平均1次粒子径は以下のようにして算出した値である。すなわち、溶媒中にホウ化物粒子等の日射遮蔽用粒子、分散剤、ビーズ等を入れた例えればペイントシェーカーで上記ホウ化物粒子を粉碎・分散処理し、処理後において溶媒を蒸発させ、分散剤は加熱分解により除去した後においてホウ化物粒子の比表面積（N<sub>2</sub>吸着法等）を測定し、その測定値から次式により算出した値である。

$$d = 6 / \rho \times SA \quad (\text{ここで、} d \text{は平均1次粒子径、} \rho \text{はホウ化物密度、} SA \text{は比表面積である})$$

そして、ホウ化物微粒子は、例えば、固相反応法や蒸発急冷法、プラズマCV  
20 D法等の気相法で製造することができる。

尚、一例として固相反応法を説明するが、上記粉体特性を具備するものであれば製造方法は限定されるものでない。

以下、固相反応法によるLaB<sub>6</sub>（ホウ化ランタン）の製造方法を説明する。

まず、ホウ素化合物とランタン化合物に還元剤を添加し、これらを高温で反応させてホウ化ランタンを生成する。但し、通常の反応条件では平均1次粒子径が400 nmを越える粗大な粉末になり所望の光学特性が得られない。そこで、粒径

分布制御のため、例えば、後工程においてジェットミルやビーズミルのようなメカニカル法によって粉碎したり、あるいは、粒成長抑制剤を添加して調製する。このような方法により平均1次粒子径が400nm以下のホウ化ランタン微粒子を得ることができる。

5 また、上記ホウ化物微粒子は、国際照明委員会（CIE）が推奨している $L^*$  $a^*$  $b^*$ 表色系（JIS Z 8729）における粉体色 $L^*$ が30～60、 $a^*$ が-5～10、 $b^*$ が-10～2の範囲内にあるものが適用される。尚、日射遮蔽体に適用されるホウ化物微粒子はその表面が酸化していないことが好ましいが、通常得られるものは僅かに酸化していることが多く、また、微粒子の分散工程で  
10 表面酸化が起こることはある程度避けられない。しかし、その場合でも日射遮蔽効果を発現する有効性に変わりはない。但し、この酸化の度合いが一定限度を超えると遮蔽効果が著しく減少することも事実であり、上記粉体色の特性範囲は粒子表面酸化の度合いと関連しているものと考えられる。

また、一例として6ホウ化物微粒子（XB<sub>6</sub>）を挙げれば、結晶としての完全性が高いほど大きい日射遮蔽効果が得られる。しかし、結晶性が低くX線回折で極めてプロードな回折ピークを生じるようなものであっても、微粒子内部の基本的な結合がXとBの結合から成り立って、平均1次粒子径400nm以下で格子定数が4.100～4.160、かつ、粉体色が $L^*$ が30～60、 $a^*$ が-5～10、 $b^*$ が-10～2の範囲内であるならば所望の日射遮蔽効果を発現するこ  
20 とが可能である。

次に、上記日射遮蔽体は、溶媒とこの溶媒中に分散されたホウ化物微粒子等の日射遮蔽用微粒子を含有する日射遮蔽体形成用分散液を適宜透明基材上に塗布したり、あるいは、上記日射遮蔽体形成用分散液を板、シート、フィルム等に練り込んで製造することができる。

25 そして、上記溶媒中に分散されるホウ化物微粒子の分散粒子径が800nm以下まで十分細かく、かつ、均一に分散した日射遮蔽体形成用分散液を適用するこ

とにより、上記数式（1）または数式（2）の要件を満たす日射遮蔽体を得ることができる。

ここで、分散粒子径とは、溶媒中のホウ化物微粒子の凝集粒子径を意味するものであり、市販されている種々の粒度分布計で測定することができる。例えば、

- 5 ホウ化物微粒子の凝集体も存在する状態でホウ化物微粒子が溶媒中に分散された分散液からサンプリングを行い、動的光散乱法を原理とした大塚電子（株）社製 E L S - 8 0 0 を用いて測定することができる。そして、上記ホウ化物微粒子の分散粒径は 8 0 0 n m 以下であることが望ましい。8 0 0 n m を超えて粒径が大きくなると、上記数式（1）および数式（2）の要件を満たすことが難しくなり  
10 、単調に透過率の減少した灰色系の膜や成形体（板、シート等）になってしまふ場合があるからである。また、凝集した粗大粒子が多く含まれると光散乱源となって膜や成形体（板、シート等）にしたときに曇り（ヘイズ）が大きくなり、可視光透過率が減少する原因となることがあるので好ましくない。尚、ホウ化物微粒子の溶媒への分散方法は、分散液中に均一に分散する方法であれば特に限定されず、例えば、ビーズミル、ボールミル、サンドミル、ペイントシェーカー、超音波ホモジナイザー等が挙げられる。これ等器材を用いた分散処理条件によって、ホウ化物粒子の溶媒中への分散と同時にホウ化物粒子同士の衝突等による微粒子化も進行し、ホウ化物粒子をより微粒子化して分散させることができる（すなわち、粉碎・分散処理される）。

- 20 次に、上記日射遮蔽体形成用分散液は、上述したようにホウ化物微粒子を溶媒中に分散したものであるが、溶媒は特に限定されるものではなく、塗布条件、塗布環境、および、無機バインダーや樹脂バインダーを含有させたときはバインダーに合わせて適宜選択すればよい。例えば、水やエタノール、プロパノール、ブタノール、イソプロピルアルコール、イソブチルアルコール、ジアセトンアルコール等のアルコール類、メチルエーテル、エチルエーテル、プロピルエーテル等のエーテル類、エステル類、アセトン、メチルエチルケトン、ジエチルケトン、シ

クロヘキサン、イソブチルケトン等のケトン類といった各種の有機溶媒が使用可能であり、また必要に応じて酸やアルカリを添加して pH調整してもよい。さらに、分散液中の微粒子の分散安定性を一層向上させるためには、各種の界面活性剤、カップリング剤等の添加も勿論可能である。

- 5 また、バインダーを配合する場合、その無機バインダーや樹脂バインダーの種類は特に限定されるものではない。例えば、無機バインダーとして、珪素、ジルコニウム、チタン、若しくはアルミニウムの金属アルコキシドやこれらの部分加水分解縮重合物あるいはオルガノシラザンが挙げられ、また、樹脂バインダーとして、アクリル樹脂等の熱可塑性樹脂、エポキシ樹脂等の熱硬化性樹脂あるいは  
10 UV硬化樹脂等が利用できる。

また、上記日射遮蔽体形成用分散液を用いて透明基材上に被膜を形成したときの膜の導電性は、ホウ化物微粒子の接触個所を経由した導電パスに沿って得られるため、例えば、界面活性剤やカップリング剤の量を加減することで導電パスを部分的に切断することができ、 $10^6 \Omega/\square$ 以上の表面抵抗値にして膜の導電性  
15 を低下させることは容易である。また、無機バインダーあるいは樹脂バインダーの含有量の加減によっても導電性を制御できる。

また、日射遮蔽体形成用分散液には、膜強度を高めることを目的として、 $ZrO_2$ 、 $TiO_2$ 、 $Si_3N_4$ 、 $SiC$ 、 $SiO_2$ 、 $Al_2O_3$ 、 $Y_2O_3$ から選択された少なくとも1種の化合物を含有することができる。尚、 $ZrO_2$ 、 $TiO_2$ 、  
20  $Si_3N_4$ 、 $SiC$ 、 $SiO_2$ 、 $Al_2O_3$ 、 $Y_2O_3$ から選択された化合物の含有量としては、(上記化合物の重量/ホウ化物微粒子の重量) × 100 の値が、0 . 1 ~ 250 % の範囲に設定されることが望ましい。これは、0 . 1 % 未満であると添加効果が認められない場合があり、250 % を超えるとホウ化物微粒子の割合が低減されて日射遮蔽機能が低下するため分散液の性能が低下する場合があるからである。

次に、本発明の日射遮蔽体は、上述したように日射遮蔽体形成用分散液を適宜

透明基材上に塗布したり、あるいは、上記日射遮蔽体形成用分散液を板、シート、フィルム等に練り込んで製造される。そして、上記日射遮蔽体が透明基材との上に形成された被膜とで構成される場合、日射遮蔽体形成用分散液中に含まれる樹脂バインダーまたは無機バインダーは、塗布、硬化後に上記ホウ化物微粒子の基材への密着性を向上させ、さらに膜の硬度を向上させる効果がある。また、このようにして得られた被膜上に、さらに珪素、ジルコニウム、チタン、もしくはアルミニウムの金属アルコキシド、これらの部分加水分解縮重合物からなる被膜を第2層として被着し、珪素、ジルコニウム、チタン、もしくはアルミニウムの酸化物膜を形成することで、ホウ化物微粒子を主成分とする被膜の基材に対する結着力や膜の硬度、耐候性を一層向上させることができる。また、日射遮蔽体形成用分散液中に樹脂バインダーまたは無機バインダーを含まない場合に得られる被膜は、基材上に上記ホウ化物微粒子のみが堆積した膜構造になる。そして、このままでも日射遮蔽効果を示すが、この膜上にさらに珪素、ジルコニウム、チタン、若しくはアルミニウムの金属アルコキシドやこれらの部分加水分解縮重合物等の無機バインダーまたは樹脂バインダーを含む塗布液を塗布して被膜を形成して多層膜とするとよい。このようにすることにより、上記塗布液成分が第1層のホウ化物微粒子の堆積した間隙を埋めて成膜されるため、膜のヘイズが低減して可視光透過率が向上し、また微粒子の基材への結着性が向上する。

次に、上記日射遮蔽体形成用分散液を適宜透明基材上に塗布して被膜を形成する場合の塗布方法は特に限定されない。例えば、スピンドルコート法、バーコート法、スプレーコート法、ディップコート法、スクリーン印刷法、ロールコート法、流し塗り等、分散液を平坦かつ薄く均一に塗布できる方法であればいずれの方法でもよい。また、無機バインダーとして、珪素、ジルコニウム、チタン、もしくはアルミニウムの金属アルコキシドおよびその加水分解重合物を含む分散液の塗布後の基材加熱温度は、100°C未満では塗膜中に含まれるアルコキシドまたはその加水分解重合物の重合反応が未完結で残る場合が多く、また水や有機溶媒が

- 膜中に残留して加熱後の膜の可視光透過率の低減の原因となるので、100°C以上が好ましく、さらに好ましくは分散液中の溶媒の沸点以上で加熱を行うことが望ましい。また、樹脂バインダーを使用した場合は、それぞれの硬化方法に従つて硬化させればよい。例えば、紫外線硬化樹脂であれば紫外線を適宜照射すればよく、また常温硬化樹脂であれば塗布後そのまま放置しておけばよい。このため、既存の窓ガラス等への現場での塗布が可能である。
- そして、例えば、透明基材とこの上に形成された被膜とで構成される本発明に係る日射遮蔽体は、ホウ化物微粒子が上記被膜内に適度に分散しているため、膜内を結晶が緻密に埋めた鏡面状表面をもつ物理成膜法による酸化物薄膜に較べて可視光領域での反射が少なく、ギラギラした外観を呈することが回避できる。その一方で、可視域から近赤外域にプラズマ周波数をもつため、これに伴うプラズマ反射が近赤外域で大きくなる。また、可視光領域の反射をさらに抑制したい場合には、ホウ化物微粒子が分散された被膜の上に、 $\text{SiO}_2$ や $\text{MgF}_2$ のような低屈折率の膜を成膜することにより容易に視感反射率1%以下の多層膜を得ることができる。

次に、本発明に係る日射遮蔽体に更に紫外線遮蔽機能を付与させるため、無機系の酸化チタンや酸化亜鉛、酸化セリウム等の粒子、有機系のベンゾフェノンやベンゾトリアゾール等の1種若しくは2種以上を添加してもよい。また、透過率を向上させるために、さらにATO、ITO、アルミニウム添加酸化亜鉛等の粒子を混合してもよい。これらの透明粒子は、添加量を増すと750 nm付近の透過率が増加し近赤外線を遮蔽するため、可視光透過率が高くかつ日射遮蔽特性のより高い日射遮蔽体が得られる。また、ATO、ITO、アルミニウム添加酸化亜鉛等の粒子を分散した分散液に本発明に係る日射遮蔽体形成用分散液を添加すれば、例えば、上記 $\text{LaB}_6$ （ホウ化ランタン）の膜色は緑色なため膜が着色すると同時にその日射遮蔽効果を補助することもできる。この場合、主体となるATOやITO等に対してほんの僅かの添加量で日射遮蔽効果を補助でき、ATO

やITOの必要量の大幅な減少が可能で、分散液コストが下げられる。

また、本発明に係る日射遮蔽体形成用分散液は、焼成時の熱による液体成分の分解あるいは化学反応を利用して目的の日射遮蔽体を形成するものではないため、特性の安定した日射遮蔽体を形成することができる。

5 更に、日射遮蔽効果を発揮するホウ化物微粒子は、無機材料であるので有機材料と比べて耐候性に優れており、例えば、太陽光線（紫外線）の当たる部位に使用しても色や諸機能の劣化はほとんど生じない。

以下、本発明について実施例を挙げて具体的に説明する。但し、本発明は以下の実施例に限定されるものではない。

10 各実施例および各比較例において適用している微粒子a～jの粉体色（標準光源D65、10°視野）や各微粒子が分散された分散液を用いて得られた日射遮蔽体A～Tの光学特性については、日立製作所（株）製の分光光度計U-4000を用いて測定した。

また、日射遮蔽特性については、各日射遮蔽体の透過プロファイルから透過率の極大値P、極小値Bおよび可視光透過率VLTを求めると共に、得られた各数値から上述した式（1） $P/B + 0.2067 \times VLT \geq 17.5$ 、または、式（2） $P/B + 2.4055 \times VLT \geq 133.6$ の左辺の値として求めている。

尚、各実施例のVLTは、被膜の膜厚やフィラー濃度で制御している。

#### 20 [実施例1]

平均粒径約2μmのLaB<sub>6</sub>粒子40重量%、高分子系分散剤12重量%、イソプロピルアルコール48重量%を、0.3mmφZrO<sub>2</sub>ビーズを入れたペイントシェーカーで24時間粉碎・分散処理することによってLaB<sub>6</sub>分散液を調製した（A液）。尚、上記LaB<sub>6</sub>粒子は、この粉碎・分散処理によって以下の25第1表に示されているようにその平均1次粒子径が35nmになっている。

次に、得られたLaB<sub>6</sub>分散液内のLaB<sub>6</sub>微粒子が8gとなるように調整し

、この分散液、UV硬化樹脂12g、シクロペンタノンとトルエンとの混合液22gをよく混合・攪拌して日射遮蔽体形成用分散液を調製した（B液）。ここで、日射遮蔽体形成用分散液（B液）内におけるLaB<sub>6</sub>粒子の分散粒子径は、第1表に示されているように83nmであった。

5 尚、以下の第1表に示す「粉体色」や「格子定数」の数値は、上記A液の溶媒を除去した後の微粒子aを測定したものである。

次に、バーNo. 8（JIS K5400）のバーコーターを用いて50μmのPET（ポリエチレンテレフタレート）フィルム上へ上記日射遮蔽体形成用分散液（B液）塗布した後、70°C、1分の条件で高圧水銀ランプを照射し、実施10例1に係る日射遮蔽体Aを得た。

得られた日射遮蔽体Aの透過プロファイルを第2図に示す。

そして、この透過プロファイルから求められた透過率の極大値P、極小値Bおよび上述した可視光透過率算出法（JIS A 5759）により算出された可視光透過率VLTの各数値を上記式（1）に代入して日射遮蔽特性を算出した15ところ、以下の第1表に示すように24.6%であった。

よって、実施例1に係る日射遮蔽体Aはその日射遮蔽特性が合格基準を満たしていることが確認された。

#### [実施例2]

ZrO<sub>2</sub>ビーズに代えてSi<sub>3</sub>N<sub>4</sub>ビーズを適用した以外は実施例1と同様にして実施例2に係る日射遮蔽体Bを得た。この日射遮蔽特性も第1表に示す。

#### [実施例3]

ZrO<sub>2</sub>ビーズに代えてSiCビーズを適用した以外は実施例1と同様にして実施例3に係る日射遮蔽体Cを得た。この日射遮蔽特性も第1表に示す。

#### [実施例4]

25 ZrO<sub>2</sub>ビーズに代えてSiO<sub>2</sub>ビーズを適用した以外は実施例1と同様にして実施例4に係る日射遮蔽体Dを得た。この日射遮蔽特性も第1表に示す。

## 〔実施例 5〕

ZrO<sub>2</sub>ビーズに代えてAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>ビーズを適用した以外は実施例 1 と同様にして実施例 5 に係る日射遮蔽体 E を得た。この日射遮蔽特性も第 1 表に示す。

## 〔実施例 6〕

5 ZrO<sub>2</sub>ビーズに代えてY<sub>2</sub>O<sub>3</sub>ビーズを適用した以外は実施例 1 と同様にして実施例 6 に係る日射遮蔽体 F を得た。この日射遮蔽特性も第 1 表に示す。

## 〔実施例 7〕

ZrO<sub>2</sub>ビーズに代えてTiO<sub>2</sub>ビーズを適用した以外は実施例 1 と同様にして実施例 7 に係る日射遮蔽体 G を得た。この日射遮蔽特性も第 1 表に示す。

## 10 〔実施例 8〕

LaB<sub>6</sub>微粒子に代えてCeB<sub>6</sub>微粒子を適用した以外は実施例 1 と同様にして実施例 8 に係る日射遮蔽体 H を得た。この日射遮蔽特性も第 1 表に示す。

## 〔実施例 9〕

15 LaB<sub>6</sub>微粒子に代えてNdB<sub>6</sub>微粒子を適用した以外は実施例 1 と同様にして実施例 9 に係る日射遮蔽体 I を得た。この日射遮蔽特性も第 1 表に示す。

## 〔比較例 1〕

平均粒径約 1.5 μm の LaB<sub>6</sub>微粒子を適用しかつ粉碎・分散処理後の平均 1 次粒子径が 353 nm (第 1 表参照) である点と、日射遮蔽体形成用分散液における LaB<sub>6</sub>微粒子の分散粒子径が 910 nm である点を除いて実施例 1 と同様にして比較例 1 に係る日射遮蔽体 J を得た。この日射遮蔽特性も第 1 表に示す。

## 〔実施例 10〕

実施例 1 の B 液調製で、LaB<sub>6</sub>分散液内の LaB<sub>6</sub>微粒子が 8.8 g となるように調整し、かつ、バー No. 40 (JIS K5400) のバーコーターを用いた以外は実施例 1 と同様にして実施例 10 に係る日射遮蔽体 K を得た。

25 そして、上記数式 (2) から求めた日射遮蔽特性を第 1 表に示す。

## 〔実施例 11〕

ZrO<sub>2</sub>ビーズに代えてSi<sub>3</sub>N<sub>4</sub>ビーズを適用した以外は実施例10と同様にして実施例11に係る日射遮蔽体Lを得た。数式(2)から求めた日射遮蔽特性も第1表に示す。

[実施例12]

5 ZrO<sub>2</sub>ビーズに代えてSiCビーズを適用した以外は実施例10同様にして実施例12に係る日射遮蔽体Mを得た。数式(2)から求めた日射遮蔽特性も第1表に示す。

[実施例13]

10 ZrO<sub>2</sub>ビーズに代えてSiO<sub>2</sub>ビーズを適用した以外は実施例10と同様にして実施例13に係る日射遮蔽体Nを得た。数式(2)から求めた日射遮蔽特性も第1表に示す。

[実施例14]

15 ZrO<sub>2</sub>ビーズに代えてAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>ビーズを適用した以外は実施例10と同様にして実施例13に係る日射遮蔽体Oを得た。数式(2)から求めた日射遮蔽特性も第1表に示す。

[実施例15]

ZrO<sub>2</sub>ビーズに代えてY<sub>2</sub>O<sub>3</sub>ビーズを適用した以外は実施例10と同様にして実施例15に係る日射遮蔽体Pを得た。数式(2)から求めた日射遮蔽特性も第1表に示す。

20 [実施例16]

ZrO<sub>2</sub>ビーズに代えてTiO<sub>2</sub>ビーズを適用した以外は実施例10と同様にして実施例16に係る日射遮蔽体Qを得た。数式(2)から求めた日射遮蔽特性も第1表に示す。

[実施例17]

25 LaB<sub>6</sub>微粒子に代えてCeB<sub>6</sub>微粒子を適用した以外は実施例10と同様にして実施例17に係る日射遮蔽体Rを得た。数式(2)から求めた日射遮蔽特性

も第1表に示す。

[実施例18]

L<sub>a</sub>B<sub>6</sub>微粒子に代えてN<sub>d</sub>B<sub>6</sub>微粒子を適用した以外は実施例10と同様にして実施例18に係る日射遮蔽体Sを得た。数式(2)から求めた日射遮蔽特性

5 も第1表に示す。

[比較例2]

比較例1と同様にL<sub>a</sub>B<sub>6</sub>微粒子の分散粒子径が910nmである分散液を用いた以外は実施例10と同様にして比較例2に係る日射遮蔽体Tを得た。数式(2)から求めた日射遮蔽特性も第1表に示す。

10 「評価」

そして、以下の第1表に記載された日射遮蔽特性の数値から、比較例1と2を除いて各実施例に係る日射遮蔽体の日射遮蔽特性は全て「17.5%」(VLT=65%)若しくは「133.6%」(VLT=50%)を越えており、実施例に係る日射遮蔽体の優位性が確認された。

15 尚、実施例と相違して比較例1に係る日射遮蔽体の日射遮蔽特性が「17.5%」以下の「14.6%」、比較例2に係る日射遮蔽体の日射遮蔽特性が「133.6%」以下の「122.2%」になっている理由は、その日射遮蔽体形成用分散液におけるL<sub>a</sub>B<sub>6</sub>微粒子の分散粒子径が800nmを越えたためである。

## 第1表

	微粒子	粉 子 径 寸 度 色	格子定数 (Å)	平均1次粒 子径(mm)	分散粒 子径(mm)	分散液中の6ホウ化物以 外の成分と含有量(%)	ZrO <sub>2</sub>	日射遮蔽特 性(%)(注)	日射遮蔽特 性(%)(注)
		L*	a*	b*					
実施例 1	a	33.8959	2.5195	-6.9554	4.1560	35	83	A	24.6
実施例 2	b	35.9237	2.4115	-6.8733	4.1560	35	83	B	24.4
実施例 3	c	39.7682	1.8995	-6.1967	4.1560	35	83	C	24.4
実施例 4	d	36.6432	1.2012	-4.8880	4.1560	35	83	D	24.5
実施例 5	e	36.2538	1.1884	-4.8361	4.1560	35	83	E	24.2
実施例 6	f	38.8891	2.0132	-6.4738	4.1560	35	83	F	24.5
実施例 7	g	40.3240	1.6358	-6.0295	4.1560	35	83	G	24.0
実施例 8	h	36.5625	2.1402	-4.5210	4.1402	38	90	H	17.5
実施例 9	i	37.0251	2.1692	-4.5782	4.1249	39	85	I	21.1
比較例 1	j	36.3701	2.1309	-4.4969	4.1570	353	910	J	14.6
実施例 10	a	33.8959	2.5195	-6.9554	4.1560	35	83	K	142.5
実施例 11	b	35.9237	2.4115	-6.8733	4.1560	35	83	L	142.2
実施例 12	c	39.7682	1.8995	-6.1967	4.1560	35	83	M	142.2
実施例 13	d	36.6432	1.2012	-4.8880	4.1560	35	83	N	142.2
実施例 14	e	36.2538	1.1884	-4.8361	4.1560	35	83	O	141.8
実施例 15	f	38.8891	2.0132	-6.4738	4.1560	35	83	P	142.3
実施例 16	g	40.3240	1.6358	-6.0295	4.1560	35	83	Q	141.5
実施例 17	h	36.5625	2.1402	-4.5210	4.1402	38	90	R	135.9
実施例 18	i	37.0251	2.1692	-4.5782	4.1249	39	85	S	139.2
比較例 2	j	36.3701	2.1309	-4.4969	4.1570	353	910	T	122.2

(注) 上記日射遮蔽特性(%)欄の数値は、実施例1～9および比較例1～6までのVLT 65%のときの値、実施例10～18および比較例2までがVLT 50%のときの値である。

### 産業の利用可能性

以上のように、本発明に係る日射遮蔽体は日射遮蔽特性に優れるため、車両、ビル、事務所、一般住宅等の窓材や、電話ボックス、ショーウィンドー、照明用ランプ、透明ケース等に使用される単板ガラス、合わせガラス、プラスチックス  
5 等日射遮蔽特性が要求される可視光透過資材に用いるのに適している。

## 請 求 の 範 囲

1. 日射遮蔽用微粒子を含有する日射遮蔽体において、

その透過率が波長 400～700 nm に極大値を持つと共に、波長 700～1

- 5 800 nm に極小値を持ち、かつ、透過率の極大値を P、極小値を B、可視光透  
過率を VLT としたとき、 $60\% \leq VLT \leq 80\%$ において以下の式（1）を  
満たす日射遮蔽特性を有することを特徴とする日射遮蔽体。

$$P / B + 0.2067 \times VLT \geq 17.5 \quad (1)$$

- 10 2. 日射遮蔽用微粒子を含有する日射遮蔽体において、

その透過率が波長 400～700 nm に極大値を持つと共に、波長 700～1  
800 nm に極小値を持ち、かつ、透過率の極大値を P、極小値を B、可視光透  
過率を VLT としたとき、 $38\% \leq VLT \leq 55\%$ において以下の式（2）を  
満たす日射遮蔽特性を有することを特徴とする日射遮蔽体。

$$P / B + 2.4055 \times VLT \geq 133.6 \quad (2)$$

3. その平均 1 次粒子径が 400 nm 以下、格子定数が 4.100～4.160  
であり、かつ、L\* a\* b\* 表色系における粉体色 L\* が 30～60、a\* が -5～  
10、b\* が -10～2 であるホウ化物微粒子により上記日射遮蔽用微粒子が構

- 20 成されていることを特徴とする請求の範囲第 1 項または第 2 項に記載の日射遮蔽  
体。

4. 上記ホウ化物微粒子が、 $X B_6$ （但し、X は、Y、La、Ce、Pr、Nd  
、Sm、Eu、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、Yb、Lu、Zr、Ba  
25 、Sr および Ca から選択される少なくとも 1 種以上）で表される 6 ホウ化物微  
粒子であることを特徴とする請求の範囲第 3 項に記載の日射遮蔽体。

5. 溶媒とこの溶媒中に分散された日射遮蔽用微粒子を含有し日射遮蔽体の形成に適用される日射遮蔽体形成用分散液において、

上記日射遮蔽用微粒子が請求の範囲第3項または第4項に記載のホウ化物微粒子で構成され、かつ、溶媒中に分散されたホウ化物微粒子の分散粒子径が800

5 nm以下であることを特徴とする日射遮蔽体形成用分散液。

6.  $ZrO_2$ 、 $TiO_2$ 、 $Si_3N_4$ 、 $SiC$ 、 $SiO_2$ 、 $Al_2O_3$ 、 $Y_2O_3$ から選択された少なくとも1種の化合物を含有することを特徴とする請求の範囲第5項に記載の日射遮蔽体形成用分散液。

10

7. (上記化合物の重量／ホウ化物微粒子の重量) × 100が、0.1～250%の範囲に設定されていることを特徴とする請求の範囲第6項に記載の日射遮蔽体形成用分散液。

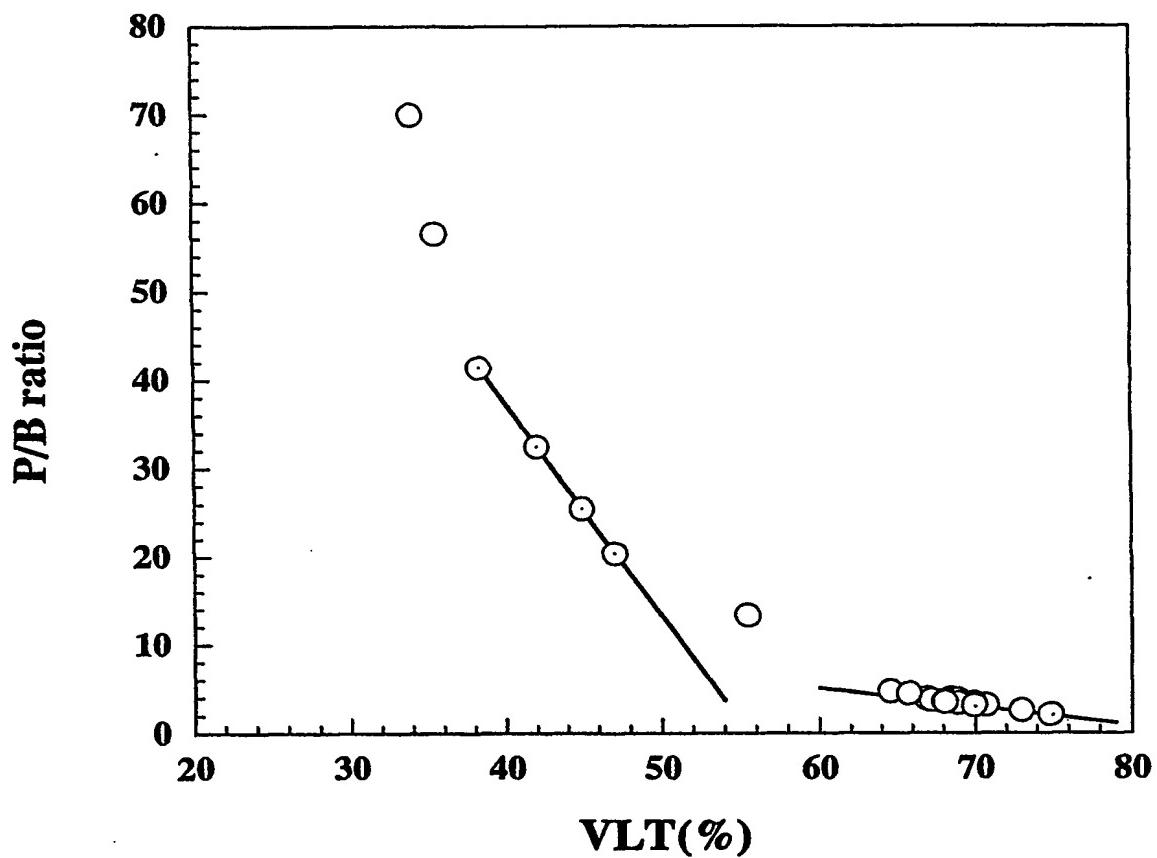
15 8. 請求の範囲第5項に記載の日射遮蔽体形成用分散液を用いて形成されていることを特徴とする日射遮蔽体。

9. 請求の範囲第6項または第7項に記載の日射遮蔽体形成用分散液を用いて形成されていることを特徴とする日射遮蔽体。

20

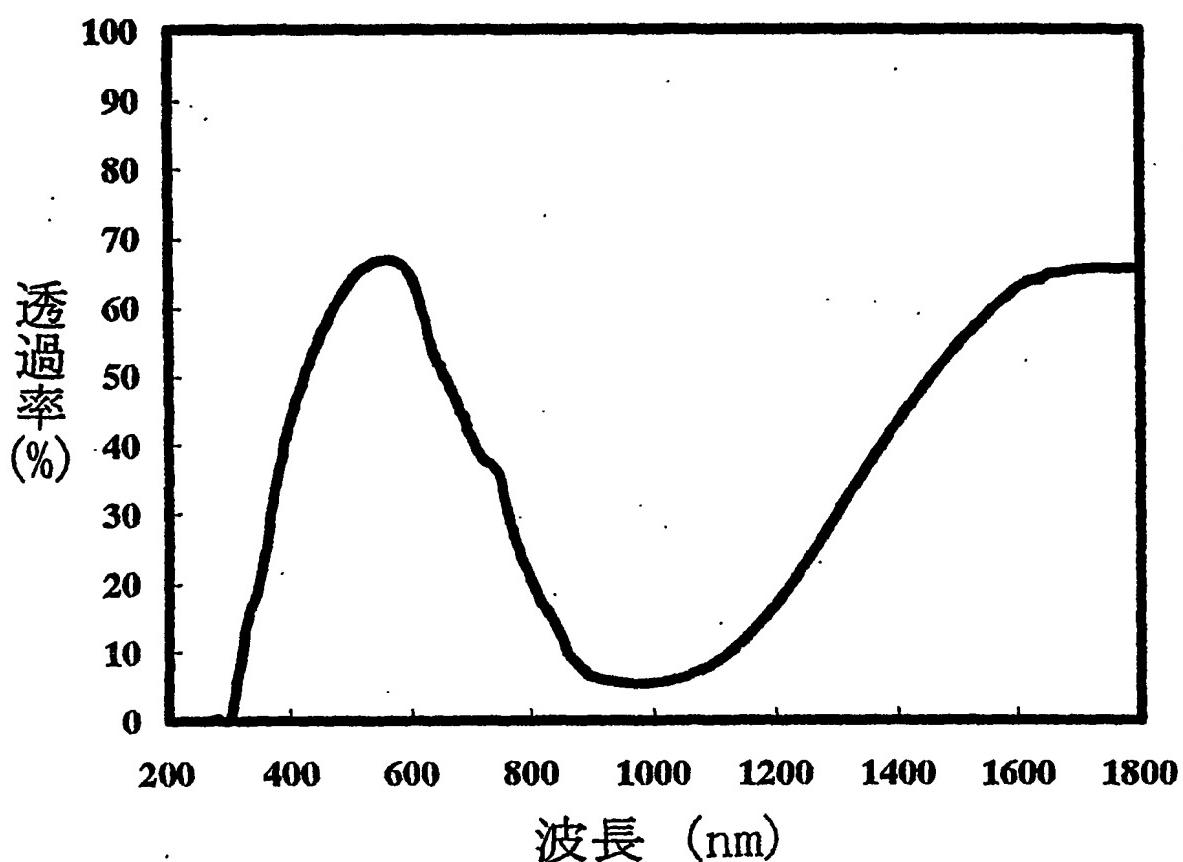
1 / 2

第 1 図



2 / 2

第 2 図



# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP03/16264

**A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER**

Int.Cl<sup>7</sup> C09K3/00, C09D1/00//C03C17/22, C03C17/28

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

**B. FIELDS SEARCHED**

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl<sup>7</sup> C09K3/00, C09D1/00-4/06, C03C17/22-17/32

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

**C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT**

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 2000-96034 A (Sumitomo Metal Mining Co., Ltd.), 04 April, 2000 (04.04.00), Claims 1 to 4, 9, 10, 13, 15; Par. Nos. [0012], [0023], [0025], [0026], [0045] to [0048]; Fig. 1 (Family: none)	1-5, 8
X	US 6319613 B1 (Sumitomo Metal Mining Co., Ltd.), 20 November, 2001 (20.11.01), Claims 1, 2, 5, 12; column 2, lines 3 to 16; column 3, lines 48 to 56; column 4, lines 18 to 25; column 5, line 65 to column 6, line 2 & EP 1008564 A1 & JP 2000-169765 A	1-9

Further documents are listed in the continuation of Box C.  See patent family annex.

\* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search  
20 February, 2004 (20.02.04)

Date of mailing of the international search report  
09 March, 2004 (09.03.04)

Name and mailing address of the ISA/  
Japanese Patent Office

Authorized officer

Faxsimile No.

Telephone No.

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

International application No.

PCT/JP03/16264

**C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT**

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 2002-194291 A (Sumitomo Metal Mining Co., Ltd.), 10 July, 2002 (10.07.02), Claims 1, 2; Par. Nos. [0027], [0044] to [0047] (Family: none)	1-5, 8

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC））  
 Int. C1' C09K3/00, C09D1/00 // C03C17/22, C03C17/28

## B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（IPC））  
 Int. C1' C09K3/00, C09D1/00-4/06, C03C17/22-17/32

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）

## C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	JP 2000-96034 A (住友金属鉱山株式会社) 2000.04.04、請求項1-4, 9, 10, 13, 15、段落【0012】【0023】【0025】【0026】【0045】-【0048】、図1 (ファミリーなし)	1-5, 8
X	US 6319613 B1 (住友金属鉱山株式会社) 2001.11.20、請求項1, 2, 5, 12、第2欄第3行～第16行、第3欄第48行～第56行、第4欄第18行～第25行、第5欄第65行～第6欄第2行 & EP 1008564 A1 & JP 2000-169765 A	1-9

C欄の続きにも文献が列挙されている。

パテントファミリーに関する別紙を参照。

## \* 引用文献のカテゴリー

- 「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
- 「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
- 「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）
- 「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
- 「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

## の日の後に公表された文献

- 「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
- 「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
- 「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
- 「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

20. 02. 2004

国際調査報告の発送日

09. 3. 2004

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)  
 郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官（権限のある職員）

藤原 浩子

4V 3344

電話番号 03-3581-1101 内線 3483

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	JP 2002-194291 A (住友金属鉱山株式会社) 2002.07.10、請求項1, 2、段落【0027】【0044】-【0047】(ファミリーなし)	1-5, 8